



TITLE:

HOPG基板上における分子配列のモデリング

AUTHOR(S):

前田, 尚生

CITATION:

前田, 尚生. HOPG基板上における分子配列のモデリング. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 94-94

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197611>

RIGHT:

HOPG 基板上における分子配列のモデリング

Model study of molecular ordering on the HOPG surface

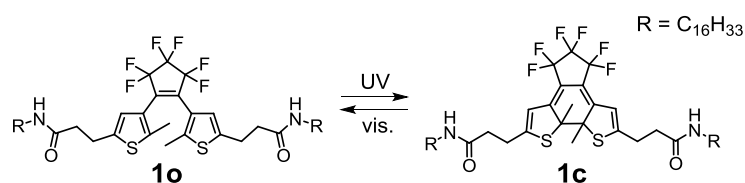
京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻 前田 尚生

【背景と目的】

固液界面において機能性分子を配列させる試みは、分子エレクトロニクスの観点から近年非常に大きな注目を集めている。形成した配列は走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて単一分子レベルの分解能で観測することができる。本研究では、フォトクロミック分子であるジアリールエテンを用いてその配列パターンおよび光応答性の検討を行うことを目的とした。

【検討内容】

本研究で用いた 3-チエニル型ジアリールエテンは、HOPG 基板と高い親和性をもつ長鎖アルキル基と基板上での分子配列を安定化させることが期待される水素結合ネットワークを形成するアミド基を分子の両端に有している。このジアリールエテンの開環体 **1o** および閉環体 **1c** は、オクタン酸/HOPG 界面上で安定な二次元分子配列を形成することが認められた。配列した構造に対して、Materials Studio を用いてジアリールエテン分子の配列モデルを作成し、MM/MD 計算によるシミュレーションを行った。計算では適度な大きさの HOPG 基板を計算に含め、構造最適化プロセスの中で HOPG 基板の炭素原子の座標を固定する制限を加えた。また、分子間水素結合の影響を考慮することを目的として、MM/MD 計算の力場には DREIDING force field を採用した。



【結果・考察】

1o に関して、得られた分子配列の格子定数は $a = 6.0 \pm 0.3$ nm, $b = 0.82 \pm 0.01$ nm, $\alpha = 82 \pm 1^\circ$ であった。また、高分解能 STM 像より、ジアリールエテンのコア部と考えられる輝点からアルキル鎖が 2 本同じ方向に伸びている様子が確認でき、**1o** は平行構造で配列していることが示唆された。さらにこの配列構造について考察を行うため、得られた STM 像をもとに MM/MD 計算を行ったところ、**1o** の 2 分子が head-to-head 型で配列しており、アミド基による分子間水素結合ネットワークを介して HOPG 基板上でストライプパターン状の分子配列を形成していることが明らかとなった。**1c** についても同様に MM/MD 計算を用いて配列構造の考察を行った。本研究ではさらに、(i) 紫外・可視光照射を用いてジアリールエテンの二次元分子配列の形成と消滅が室温・固液界面上で可逆に制御できること、(ii) アミド基による水素結合ネットワークに由来して、HOPG 基板上における分子配列形成プロセスが高い協同性を有していることなどを明らかにし、光応答性の二次元分子配列挙動を分子レベルで設計・制御する上で重要な指針を得ることに成功した。

【参考文献】

“Phototriggered Formation and Disappearance of Surface-Confined Self-Assembly Composed of Photochromic 2-Thienyl-Type Diarylethene: A Cooperative Model at the Liquid/Solid Interface”
Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, Kenji Matsuda, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5964-5966.